

(5)

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/05769 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/42,  
7/48, 7/025, 23843 Rümpel (DE). GROTELÜSCHEN, Birgit  
[DE/DE]; König-Heinrich-Weg 57, 22459 Hamburg (DE).  
GRUNDT, Wiebke [DE/DE]; Julius-Vosseler-Strasse 47,  
22527 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07983

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2001 (11.07.2001)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

100 34 332.5 14. Juli 2000 (14.07.2000) DE

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERS-BARLAG, Heinrich [DE/DE]; Kiebitzgrund 11, 25495 Kummerfeld (DE). MÜLLER, Anja [DE/DE]; Wiesenstrasse

**WO 02/05769 A1**

(54) Title: RENDERING SUNSCREEN AGENTS VISIBLE ON THE SKIN

(54) Bezeichnung: VISUALISIERUNG VON SONNENSCHUTZMITTELN AUF DER HAUT

(57) Abstract: The invention relates to the use of effect pigments with an average particle size of 15 µm to 200 µm for rendering cosmetic and dermatological formulations visible on the skin.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgrösse von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

5

**Beschreibung****Visualisierung von Sonnenschutzmitteln auf der Haut**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Verwendung von Pigmenten zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen, insbesondere kosmetischen und dermatologischen Lichtschutzformulierungen auf der Haut.

15

Neben den positiven Auswirkungen des Sonnenlichtes, wie dem allgemeinen Wohlbefinden, der Bildung von Vitamin D3 und der Aknebehandlung, gibt es auch negative Auswirkungen, denen es entgegenzuwirken gilt.

20

Setzt man die Haut zu lange der Sonne oder einer künstlichen Strahlenquelle aus, so entwickelt sich nach einer Latenzzeit von 2 bis 3 Stunden eine gegen die unbestrahlte Haut stark abgegrenzte Hautrötung, das Erythema solare. Bei dem so entstehenden Sonnenbrand unterscheidet man zwischen

- 1. Grad: Erythem (Rötung, Wärmegefühl)

klingt nach 2 bis 3 Tagen wieder ab und verschwindet unter gleichzeitig zunehmender Pigmentierung,

- 2. Grad: Blasenbildung

auf der Haut bilden sich Blasen mit Brennen und Jucken, die Oberhaut wird flächig abgestoßen

- 3. Grad: Zellschädigung

30

es treten tiefgehende Zellschädigungen auf, der Körper reagiert mit Fieber, die Oberhaut wird großflächig abgestoßen.

Der 2. und 3. Grad werden auch als Dermatitis solare bezeichnet.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

2

Die Bildung des Erythems ist abhängig von der Wellenlänge. Der Erythembereich des UV-B liegt zwischen 280 nm und 320 nm.

- Etwa 90 % der auf die Erde gelangenden ultravioletten Strahlung besteht aus UV-A-
- 5 Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm. Während die UV-B-Strahlung in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variiert (z. B. Jahres- und Tageszeit oder Breitengrad), bleibt die UV-A-Strahlung unabhängig von jahres- und tageszeitlichen oder geographischen Faktoren Tag für Tag relativ konstant. Gleichzeitig dringt der überwiegende Teil der UV-A-Strahlung in die lebende Epidemis ein, während etwa
- 10 70 % der UV-B-Strahlen von der Homschicht zurückgehalten werden.

Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langwellige UV-A-Strahlung nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist und daß dementsprechend die UV-B-Strahlen für die meisten Lichtschäden an der menschlichen Haut verantwortlich

15 seien. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung ist. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung noch verstärkt werden.

20 Der Sonnenbrand bzw. das Lichterythem sind die akuten Erscheinungsformen der Lichteinwirkung. Darüber hinaus zeigt sich aber an besonders stark exponierten Hautpartien (Gesicht, Nacken, Hände) mit zunehmendem Alter aufgrund der damit in Zusammenhang stehenden hohen Gesamtdosis eine durch Strahlung hervorgerufene (aktinische) Veränderung der Haut. Die auffälligste chronische Lichtschädigung der Haut ist die aktinische oder senile Elastose. Makroskopisch äußert sie sich in einer Verdickung und Vergrößerung der Haut, Faltenbildung, Verlust der Elastizität, Auftreten von gelblich druchschimmernden Einlagerungen und unregelmäßigen Pigmentanhäufungen. Die Oberhaut wird stellenweise dünn und zeigt warzige Wucherungen, die Lederhaut verliert

25 ihre Elastizität und Spannung, das Wasserbindungsvermögen wird verringert. Zu den chronischen Lichtschäden, die als Spätfolgen auftreten, gehören ferner das maligne Melanom und im letzten Stadium die aktinische Keratose.

30

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

3

Da die Beiträge der verschiedenen Wellenlängenbereiche des UV-Lichtes noch nicht vollständig geklärt sind, ist vorbeugender Schutz sowohl für den UV-A als auch den UV-B-Bereich, beispielsweise durch Auftrag von Lichtschutzfiltersubstanzen in Form einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung auf die Haut, von entscheidender

5 Bedeutung. Kosmetische Zubereitungen sollten die kritischen UV-A-Strahlen grundsätzlich stark absorbieren, nicht nur zum Schutz empfindlicher Haut beim Sonnenbaden, sondern auch für den allgemeinen Schutz bis hin zur Anwendung in einer normalen Hautcreme, da Hautalterung und Risiko des Hautkrebses wesentlich von diesem Teil des UV-Lichtes beeinflußt werden.

10

Der Nutzen eines Sonnenschutzpräparates besteht darin, die Zeit zu verlängern, die ein Verbraucher in der Sonne verbleiben kann, ohne Lichtschäden davonzutragen. Dabei sollte die Filterwirkung insbesondere für den UV-B-Bereich der individuellen Empfindlichkeit der Verbrauchers und der Intensität der Sonnenbestrahlung angepaßt sein.

15

Die Schwächung der Intensität des eingestrahlten Lichts und damit die Wirksamkeit einer Sonnenschutzformulierung sind unter anderem abhängig von der Schichtdicke der aufgetragenen Filtersubstanz. Mit steigender Schichtdicke erhöht sich auch die Wirksamkeit eines Sonnenschutzmittels. Es ist deshalb nur begrenzt möglich, durch Erhöhung der Konzentration der UV-Filtersubstanz den Lichtschutzfaktor zu erhöhen. Besonders bei dünnflüssigen Zubereitungen wie Ölen oder alkoholischen Lösungen ist es darüber hinaus notwendig, ab einer gewissen Grenzkonzentration an Filtersubstanz auch die Viskosität der Formulierung und damit die erreichbare Schichtdicke auf der Haut zu erhöhen.

25.

Die mit einer speziellen Grundlage erreichte Schichtdicke ist ein sehr wichtiges Kriterium im Lichtschutz. Im allgemeinen nimmt der Lichtschutzfaktor in der Reihenfolge Öl < alkoholische Lösung < flüssige Emulsion < Creme < Paste zu. Ein weiterer wichtiger Parameter in diesem Zusammenhang ist ferner die Haftfähigkeit bzw. Wasserfestigkeit der 30 Formulierungen auf der Haut. Die meisten Sonnenschutzmittel werden in Wassernähe oder bei sportlicher Betätigung (Schwitzen) angewendet. Ein wasserfestes Sonnenschutzmittel kann den Anwender nicht nur während des Badens, sondern auch nach dem Baden vor Sonnenbrand schützen, sofern es nicht zu stark abgewaschen wird.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

4

- Der Stand der Technik kennt selbstverständlich eine Vielzahl verschiedener Lichtschutzformulierungen mit den unterschiedlichsten Lichtschutzfaktoren und Anwendungseigenschaften. Nachteil dieser üblichen Sonnenschutzmittel ist, daß der Anwender nach dem Eincremen weder erkennen kann, ob er alle der Strahlung ausgesetzten
- 5 Körperteile mit einer schützenden Schicht bedeckt hat noch ob die Abdeckung der Haut in ausreichendem Maß erfolgt ist, d. h. ob die Schichtdicke ausreichend gewählt wurde. Ein weiterer Nachteil ist, daß der Anwender nicht verfolgen kann, wie sich die Schichtdicke des Sonnenschutzmittels verändert, beispielsweise durch Kontakt mit Wasser oder mechanische Belastungen wie Abtrocknen etc., und wann dementsprechend ein neues
- 10 Eincremen erforderlich geworden ist.

Dies kann im schlimmsten Fall zu einer verringerten Schutzwirkung der Produkte führen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war dementsprechend, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelpfen und Möglichkeiten zu finden, kosmetische und dermatologische Formulierungen, insbesondere kosmetische und dermatologische Sonnenschutzformulierungen auf der Haut zu visualisieren und so die Auftragung eines gleichmäßigen Films auf die Haut zu erleichtern.
- 15
- 20 Es war überraschend und für den Fachmann in keiner Weise vorhersehbar, daß die Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 150 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut
- den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen würde.
- 25
- Zwar kennt der Stand der Technik Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an Pigmenten. Dabei dienen die Pigmente als sogenannte physikalische UV-Filter, welche das einfallende Licht reflektieren und so eine Lichtschutzwirkung entfalten. Allerdings werden Zubereitungen dieser Art so formuliert, daß sie transparent und auf der Haut nicht
- 30 sichtbar sind, da das sogenannte Weißeln (die physikalischen Filter sind in der Regel anorganische Metalloxide) aus kosmetischer Sicht unerwünscht ist und vom Verbraucher nicht akzeptiert wird. Dementsprechend konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

5

Unter Effektpigment sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Pigmente zu verstehen, die durch Lichtreflexionen insbesondere unter Sonnenbestrahlung zu einem glitzern den optischen Effekt (Glitter- oder Glimmereffekt) führen.

- 5 Vorteilhafte Effektpigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Perlglanzpigmente. Bevorzugt sind insbesondere die im folgenden aufgelisteten Arten von Perlglanzpigmenten:
1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
    - „Fischsilber“ (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und
    - „Perlmutter“ (vermahlene Muschelschalen)
  2. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid ( $\text{BiOCl}$ )
  3. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer / Metalloxid

Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulverförmige Pigmente oder Ricinusöl-dispersionen von Bismuthoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismuthoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Auch solche Pigmente sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Insbesondere bevorzugt ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

20 Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metalloxid:

Gruppe	Belegung / Schichtdicke	Farbe
Silberweiße Perlglanzpigmente	$\text{TiO}_2$ : 40 – 60 nm	silber
Interferenzpigmente	$\text{TiO}_2$ : 60 – 80 nm	gelb
	$\text{TiO}_2$ : 80 – 100 nm	rot
	$\text{TiO}_2$ : 100 – 140 nm	blau
	$\text{TiO}_2$ : 120 – 160 nm	grün
Farbglanzpigmente	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	bronze
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	kupfer
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rot
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rotviolett
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	rotgrün
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	schwarz
Kombinationspigmente	$\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Goldtöne
	$\text{TiO}_2$ / $\text{Cr}_2\text{O}_3$	grün

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

6

TiO <sub>2</sub> / Berliner Blau	tiefblau
TiO <sub>2</sub> / Cammin	rot

Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dichrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

- 5 Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel  
 10 („Ronaspheren“), die von der Firma Merck vertrieben werden.

- Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Eisenperlglanzpigmente, welche ohne die Verwendung von Glimmer hergestellt werden. Solche Pigmente sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Kupfer 1000 bei der Firma BASF erhältlich.  
 15

- Weiter vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard/Mearl eingesetzt werden, welche auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat mit Titandioxid beschichtet sind. Diese sind unter dem Handelsnamen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihrer Partikelgröße  
 20 von 40 bis 180 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

- Besonders vorteilhaft sind ferner Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard / Glitter in verschiedenen Farben (yello, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit  
 25 verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

- Die erfindungsgemäßen Effektpigmente haben vorteilhaft eine mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, besonders vorteilhaft 50 µm bis 150 µm, insbesondere 100 µm  
 30 bis 150 µm.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

7

- Die Effektpigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 5

Die kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bevorzugt neben einer oder mehrerer Ölphasen zusätzlich eine oder 10 mehrere Wasserphasen enthalten und beispielsweise in Form von W/O-, O/W-, W/O/W-, O/W/O- oder weiteren multiplen Emulsionen vorliegen. Solche Emulsionen können vorzugsweise auch eine Mikroemulsion, eine Pickering-Emulsion oder eine sprühbare Emulsion sein.

- 15 Die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können als flüssige, pastöse oder feste Zubereitungen formuliert werden, beispielsweise als wässrige oder alkoholische Lösungen, wässrige Suspensionen, Hydrodispersionen, Oleogele, Salben, Cremes, Gele, Öle, Pulver oder Stifte. In Abhängigkeit von der gewünschten Formulierung können Wirkstoffe in die Grundlagen eingearbeitet werden, die als weitere Komponenten 20 beispielsweise Ölkomponenten, Fette und Wachse, Emulgatoren, anionische, kationische, ampholytische, zwitterionische und/oder nichtionogene Tenside, niedere ein- und mehrwertige Alkohole, Wasser, Konservierungsmittel, Puffersubstanzen, Verdickungsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe und Trübungsmittel enthalten.
- 25 Die kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können die für die jeweilige Form üblichen Inhaltsstoffe enthalten und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare dienen. Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung – je nach ihrem Aufbau – beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotions, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.
- 30

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

8

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

- 5 Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können ferner kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthalrende Substanzen oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung.

10 Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen ferner vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrund steht, wie z. B. die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn 15 die Zubereitungen einem anderen Zweck dienen sollen, z. B. als Sonnenschutzmittel.

20 Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, 25 Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) 30 in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Che-

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

9

- latoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactofemin),  $\alpha$ -Hydroxy-säuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallen-extrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Deri-  
5 vate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vit-  
amin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des  
Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosyrlutin, Ferulasäure, Furfuryli-  
denglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäu-  
10 re, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate,  
Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und  
dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid,  
Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether,  
Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.
- 15 Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, beson-  
ders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Zubereitung.
- 20 Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist  
vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.
- 25 Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder  
die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem  
Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung,  
zu wählen.
- 30 Günstig sind insbesondere kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der  
Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den er-  
findungsgemäß verwendeten Pigmenten zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz. Solche Formulierungen können,

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

10

obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls weitere anorganische Pigmente als UV-Filter-  
substanzen enthalten.

- Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in  
5 Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide  
des Titans ( $TiO_2$ ), Zinks ( $ZnO$ ), Eisens (z. B.  $Fe_2O_3$ ), Zirkoniums ( $ZrO_2$ ), Siliciums ( $SiO_2$ ),  
Mangans (z. B.  $MnO$ ), Aluminiums ( $Al_2O_3$ ), Cers (z. B.  $Ce_2O_3$ ), Mischoxiden der entspre-  
chenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.
- 10 Auch ein zusätzlicher Gehalt an stabilisierend wirkenden Titandioxid- und/oder Zinkoxid-  
partikeln kann selbstverständlich vorteilhaft sein, ist aber im Sinne der vorliegenden Er-  
findung nicht notwendig.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und  
15 dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der  
Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen  
enthalten. So werden z. B. in Tagescremes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstan-  
zen eingearbeitet.

- 20 Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls,  
Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb  
dar.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die UV-Strahlung  
25 im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersub-  
stanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesonde-  
re 1,0 bis 15,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um  
kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor  
dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Son-  
30 nenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoyl-  
methanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr.

WO 02/05769

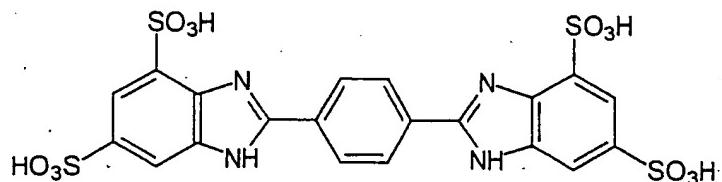
PCT/EP01/07983

11

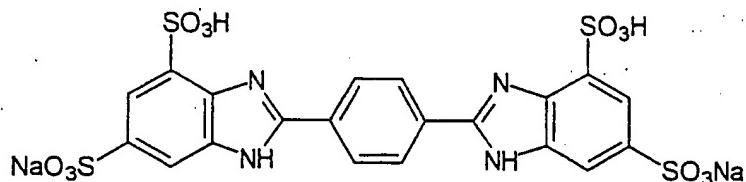
70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-

5 3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:



und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz:

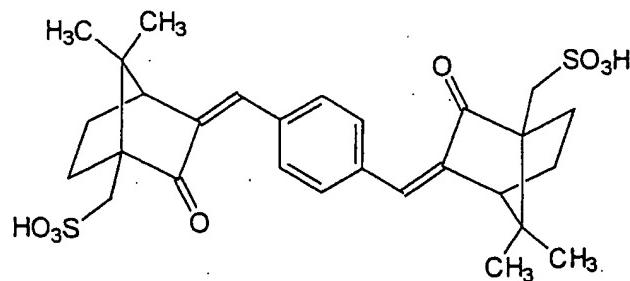


10

sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur

15

auszeichnet:



Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

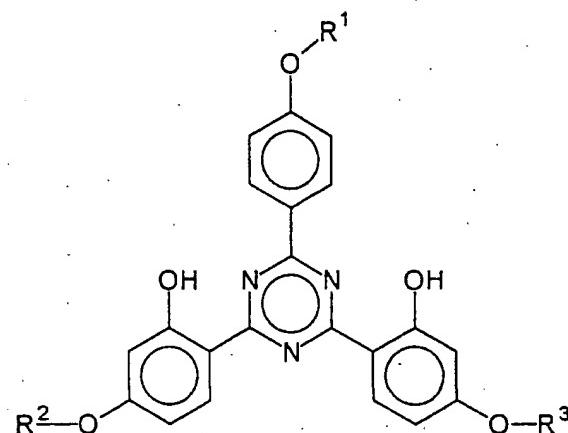
20

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

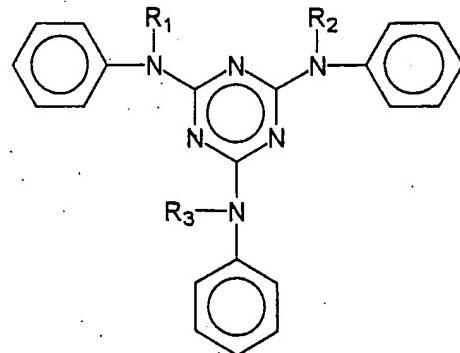
12

Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:



- wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der ver-
- 5 zweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-[{4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist, und das 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triylimino)-tris-benzoësäure-
- 10 tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazole), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Auch andere UV-Filtersubstanzen, welche das Strukturmotiv



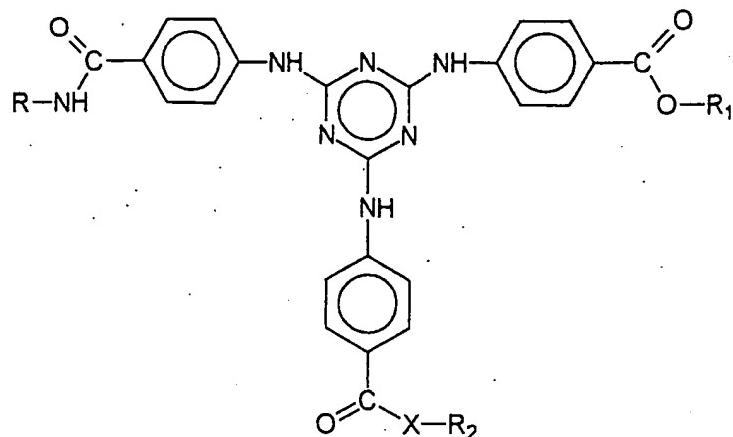
15

aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

WO 02/05769

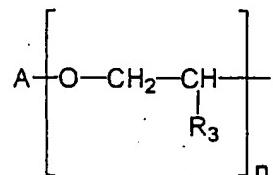
PCT/EP01/07983

13



wiedergegeben wird, wobei

- R einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt,
- 5 X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,
- R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine
- 10 Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

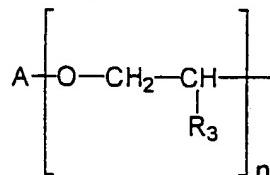
- A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,
- 15 R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,
- R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und
- 20 einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

14

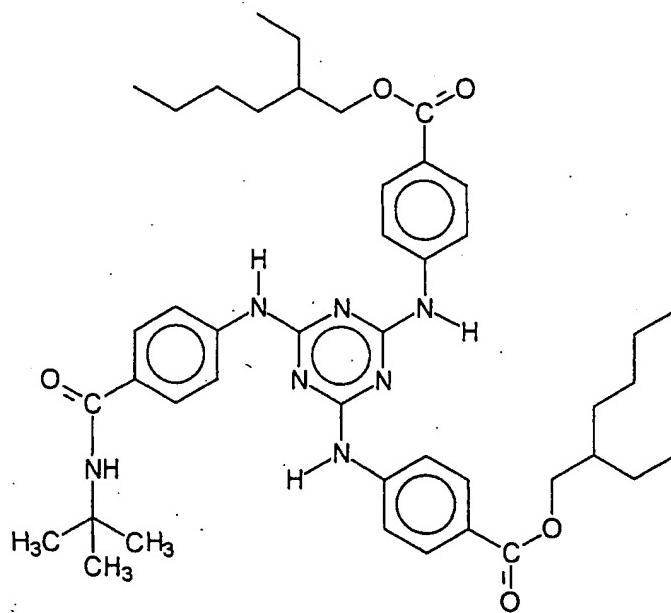
oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

- 5 A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,
- R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,
- 10 wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel



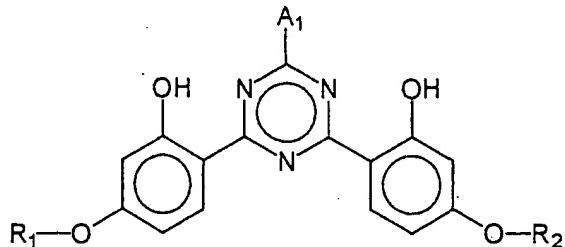
- 15 wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutamidotriazole) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVA-SORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

15

Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel



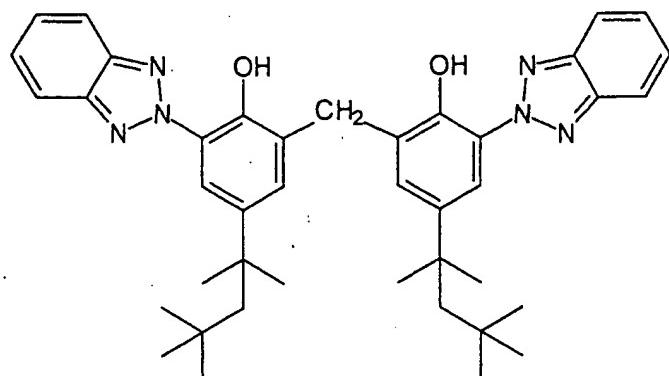
- 5 wiedergegeben wird, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> verschiedenste organische Reste repräsentieren.

- Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-{{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy}-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz,  
 10 das 2,4-Bis-{{[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxy-phenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,  
 15 das 2,4-Bis-{{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxy-phenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{{[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-{{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.  
 20 Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methilen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel

WO 02/05769

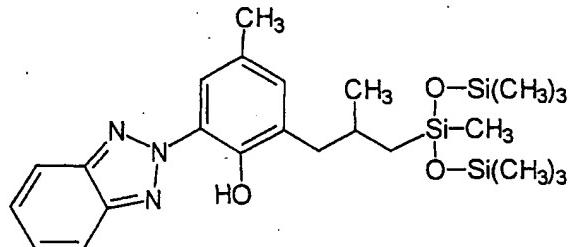
PCT/EP01/07983

16



gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemiealien GmbH erhältlich ist.

- 5 Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel



- 10 gekennzeichnet ist.

Die UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-
- 15 Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

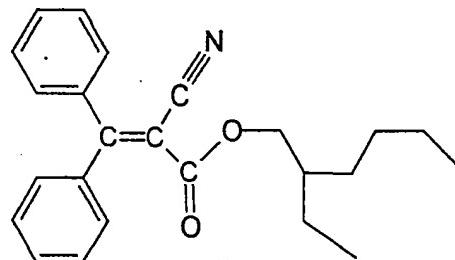
17

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- 5 ▪ sowie an Polymere gebundene UV-Filter.

Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- 10 ▪ Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampthers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist  
15 das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul<sup>®</sup> N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filter-  
20 substanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

18

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

- Gegenstand der Erfindung ist ferner ein kosmetisches Verfahren zur Beurteilung der
- 5 Auftragsmenge von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut dadurch gekennzeichnet, daß man Effektpigmente mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, welche in eine kosmetische Zubereitung eingearbeitet sind, auf die Haut aufträgt und anhand des sichtbaren Effekts abschätzt, auf welchen Hautpartien bereits ein Auftrag stattgefunden hat und/oder ob genügend Zubereitung aufgetragen
- 10 worden ist und/oder wann ein erneutes Auftragen erforderlich geworden ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

19

Beispiele:Beispiel 1

## O/W-Lotion

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,50
Stearinsäure	1,80
Glycerin	3,00
Cetylstearylalkohol	0,50
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	8,00
4,4',4''-(1,3,5-Tiazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	3,00
Aerosil®	1,00
Effektpigment	4,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,20
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

20

Beispiel 2

## O/W-Lotion

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,00
Stearinsäure	2,00
Glycerin	10,00
Cetylstearylalkohol	0,50
Octyldodecanol	6,00
Dicaprylylether	8,00
4,4',4''-(1,3,5-Tiazin-2,4,6-triytriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	5,00
Aerosil®	0,50
Effektpigment	6,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,20
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

21

Beispiel 3

## Hydrodispersionsgel

	Gew.-%
Pemulen® TR-1	0,50
Ethanol	3,50
Glycerin	3,00
Dimethicon	1,50
Octyldodecanol	0,50
Capryl-Caprinsäure-triglycerid	5,00
Effektpigment	7,00
4,4'-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyliumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	5,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,55
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

22

**Beispiel 4****Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30**

	Gew.-%
Caprylic/Capric-Triglyderide	30,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triylimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	4,00
Methylbenzylidencampher	2,00
Ethylhexylsalicylat	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Eusolex T2000	4,00
Aerosil® R972	2,00
Effektpigment	5,00
Zinkoxid Neutral	2,50
Cetylhydroxyethylcellulose	0,50
Glycerin	10,00
Wasser	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

23

Beispiel 5

## O/W-Creme

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,50
Stearinsäure	3,50
Butylenglykol	5,00
Cetylstearylalkohol	3,00
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00
Dioctylbutylamidotriazon	4,00
Aerosil®	3,00
Effektpigment	10,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

24

Beispiel 6

## W/O-Lotion

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	3,50
Polyglyceryl-3-Diisostearat	3,50
Butylenglykol	5,00
Ceresin	3,00
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triylimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	4,00
Effektpigment	8,00
Vaseline	2,00
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

25

Beispiel 7

## O/W-Lotion

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,50
Stearinsäure	1,80
Glycerin	3,00
Cetylstearylalkohol	0,50
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	8,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyliimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	3,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidencampher	1,00
TiO <sub>2</sub>	2,00
Effektpigment	5,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,20
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

26

Beispiel 8

## Hydrodispersionsgel

	Gew.-%
Acrylat/C <sub>10-30</sub> -Alkyl Acrylat Crosspolymer	0,50
Ethanol	3,50
Glycerin	3,00
Dimethicon	1,50
Octyldodecanol	0,50
Capryl-Caprinsäure-triglycerid	5,00
Aerosil®	2,00
2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidencampher	1,00
Effektpigment	9,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,55
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

27

Beispiel 9

## O/W-Creme

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,50
Stearinsäure	3,50
Butylenglykol	5,00
Cetylstearylalkohol	3,00
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00
Uvinul®T150	4,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidencampher	1,00
Effektpigment	4,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

28

Beispiel 10

## W/O-Lotion

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	3,50
Polyglyceryl-3-Diisostearat	3,50
Butylenglykol	5,00
Ceresin	3,00
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00
Triazin	4,00
Effektpigment	7,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidencampher	1,00
TiO <sub>2</sub>	2,00
Vaseline	2,00
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

29

Beispiel 11

## O/W-Lotion

	Gew.-%
Glycerylstearat SE	3,00
Stearinsäure	2,00
Glycerin	10,00
Cetylstearylalkohol	0,50
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	8,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triy(triimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylesten)	3,00
Butylmethoxydibenzoylmethane	2,00
Aerosil®	1,00
Metasomes Standard / Glitter Blue	1,00
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,20
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

30

Beispiel 12

## Hydrodispersionsgel

	Gew.-%
Pemulen® TR-1	0,50
Ethanol	3,50
Glycerin	8,00
Dimethicon	1,50
Octyldodecanol	0,50
Capryl-Caprinsäure-triglycerid	5,00
Metasomes Standard / Glitter Yellow	5,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyliimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	5,00
Methylbenzylidene Camphor	4,00
Octocrylene	7,50
Carbomer	0,20
Natriumhydroxid (45%ig)	0,55
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

31

Beispiel 13**Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30**

	Gew.-%
Caprylic/Capric-Triglyderide	30,00
4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triytriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	4,00
Methylbenzylidencampher	2,00
Ethylhexylsalicylat	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Eusolex T2000	4,00
Aerosil® R972	2,00
Metasomes Standard / Glitter Green	1,50
Zinkoxid Neutral	2,50
Cetylhydroxyethylcellulose	0,50
Glycerin	10,00
Wasser	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

32

**Beispiel 14****W/O-Lotion**

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	4,50
Polyglyceryl-3-Diisostearat	3,00
Butylenglykol	5,00
Ceresin	3,00
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkybenzoate	10,00
4,4',4''-(1,3,5-Tiazin-2,4,6-triytriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester)	4,00
Titanium Dioxide	3,00
Metasomes Standard / Glitter Red	4,00
Vaseline	2,00
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
Wasser, demin.	ad 100,00

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

33

**Patentansprüche:**

1. Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut.  
5
2. Verwendung von Effektpigmenten mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm zur Sichtbarmachung von kosmetischen und dermatologischen Lichtschutzformulierungen auf der Haut.  
10
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Effektpigmente aus dem Bereich von 50 µm bis 150 µm gewählt wird.  
15
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Effektpigmente aus der Gruppe der Perlglanzpigmente gewählt wird/werden.  
20
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des oder der Effektpigmente aus dem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.  
25
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische oder dermatologische Formulierung mindestens eine Substanz enthält, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbiert.  
30
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetische oder dermatologische Formulierung weitere anorganische Pigmente enthält, die als UV-Filtersubstanzen dienen.
8. Verfahren zur Beurteilung der Auftragsmenge von kosmetischen und dermatologischen Formulierungen auf der Haut dadurch gekennzeichnet, daß man Effektpigmente mit einer mittleren Partikelgröße von 15 µm bis 200 µm, welche in

WO 02/05769

PCT/EP01/07983

34

eine kosmetische Zubereitung eingearbeitet sind, auf die Haut aufträgt und anhand des sichtbaren Effekts abschätzt, auf welchen Hautpartien bereits ein Auftrag stattgefunden hat und/oder ob genügend Zubereitung aufgetragen worden ist und/oder wann ein erneutes Auftragen erforderlich geworden ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 01/07983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/42 A61K7/48 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 898 955 A (MERCK PATENT GMBH) 3 March 1999 (1999-03-03) the whole document —	1-8
X	EP 0 962 221 A (SCHERRING PLOUGH HEALTHCARE) 8 December 1999 (1999-12-08) page 1, line 12 - line 13 page 2, line 17 - line 18; claims 1-6,19 —	1-6,8
X	US 4 205 997 A (EDLER GERHARD ET AL) 3 June 1980 (1980-06-03) column 5, line 61 - line 66; claim 7; example 39 —	1,3-5,8
X	EP 0 723 997 A (TOPY IND) 31 July 1996 (1996-07-31) claims 1,20; examples 32,33,37,38 —	1,3-5,8
	—/—	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

18 December 2001

28/12/2001

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Minas, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/07983

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 28912 A (SUNSMART INC ;SUBMICRO ENCAPSULATION TECHNOL (US)) 2 November 1995 (1995-11-02) page 9, line 3 - line 5; claims 1,3,4	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07983

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0898955	A	03-03-1999	EP JP US	0898955 A2 11116456 A 6187298 B1	03-03-1999 27-04-1999 13-02-2001
EP 0962221	A	08-12-1999	AU AU EP JP WO	3225299 A 4184799 A 0962221 A1 11349465 A 9960995 A1	09-12-1999 13-12-1999 08-12-1999 21-12-1999 02-12-1999
US 4205997	A	03-06-1980	DE FR GB JP JP JP US	2603211 A1 2339656 A1 1537986 A 1102193 C 52093440 A 56043069 B 4116628 A	04-08-1977 26-08-1977 10-01-1979 25-06-1982 05-08-1977 08-10-1981 26-09-1978
EP 0723997	A	31-07-1996	JP CN DE DE EP JP JP KR TW US	8199087 A 1138069 A ,B 69603034 D1 69603034 T2 0723997 A1 2889837 B2 8259841 A 178855 B1 390901 B 5741355 A	06-08-1996 18-12-1996 05-08-1999 21-10-1999 31-07-1996 10-05-1999 08-10-1996 01-04-1999 21-05-2000 21-04-1998
WO 9528912	A	02-11-1995	US AU AU CA EP JP WO	5733531 A 2425195 A 4470599 A 2188166 A1 0756478 A1 10504520 T 9528912 A1	31-03-1998 16-11-1995 28-10-1999 02-11-1995 05-02-1997 06-05-1998 02-11-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/07983

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/42 A61K7/48 A61K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 898 955 A (MERCK PATENT GMBH) 3. März 1999 (1999-03-03) das ganze Dokument	1-8
X	EP 0 962 221 A (SCHERING PLOUGH HEALTHCARE) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) Seite 1, Zeile 12 - Zeile 13 Seite 2, Zeile 17 - Zeile 18; Ansprüche 1-6,19	1-6,8
X	US 4 205 997 A (EDLER GERHARD ET AL) 3. Juni 1980 (1980-06-03) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 66; Anspruch 7; Beispiel 39	1,3-5,8
X	EP 0 723 997 A (TOPY IND) 31. Juli 1996 (1996-07-31) Ansprüche 1,20; Beispiele 32,33,37,38	1,3-5,8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

18. Dezember 2001

28/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07983

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 28912 A (SUNSMART INC ;SUBMICRO ENCAPSULATION TECHNOL (US)) 2. November 1995 (1995-11-02) Seite 9, Zeile 3 – Zeile 5; Ansprüche 1,3,4 -----	1-8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0898955	A	03-03-1999	EP	0898955 A2		03-03-1999
			JP	11116456 A		27-04-1999
			US	6187298 B1		13-02-2001
EP 0962221	A	08-12-1999	AU	3225299 A		09-12-1999
			AU	4184799 A		13-12-1999
			EP	0962221 A1		08-12-1999
			JP	11349465 A		21-12-1999
			WO	9960995 A1		02-12-1999
US 4205997	A	03-06-1980	DE	2603211 A1		04-08-1977
			FR	2339656 A1		26-08-1977
			GB	1537986 A		10-01-1979
			JP	1102193 C		25-06-1982
			JP	52093440 A		05-08-1977
			JP	56043069 B		08-10-1981
			US	4116628 A		26-09-1978
EP 0723997	A	31-07-1996	JP	8199087 A		06-08-1996
			CN	1138069 A , B		18-12-1996
			DE	69603034 D1		05-08-1999
			DE	69603034 T2		21-10-1999
			EP	0723997 A1		31-07-1996
			JP	2889837 B2		10-05-1999
			JP	8259841 A		08-10-1996
			KR	178855 B1		01-04-1999
			TW	390901 B		21-05-2000
			US	5741355 A		21-04-1998
WO 9528912	A	02-11-1995	US	5733531 A		31-03-1998
			AU	2425195 A		16-11-1995
			AU	4470599 A		28-10-1999
			CA	2188166 A1		02-11-1995
			EP	0756478 A1		05-02-1997
			JP	10504520 T		06-05-1998
			WO	9528912 A1		02-11-1995